

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-260766

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

H05K 3/38

(21)Application number : 05-042535

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 03.03.1993

(72)Inventor : KAWAMOTO MINEO
TAKAHASHI AKIO
AKABOSHI HARUO

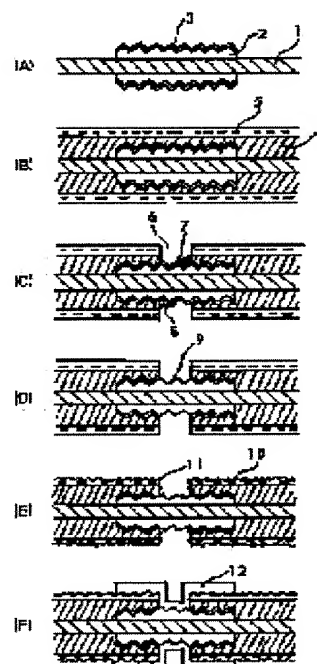
(54) MANUFACTURE OF MULTILAYER WIRING BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the surface of an inner circuit exposed at the base of a blind viahole and an electroless plating film in adhesive force between them so as to improve a multilayer wiring board in connection reliability by a method wherein residual resin attached to the surface of the inner circuit and an oxide film formed on the surface of the inner circuit are removed from the inner circuit to activate it, and the activated surface concerned and the inside of a viahole are plated through an electroless plating method.

CONSTITUTION: The surface of an inner circuit 2 is roughened, oxidized for the formation of an oxide film, and reduced, and then an insulating layer 4 and an adhesive layer 5 are provided onto the inner circuit 2, a blind viahole 6 is formed, and a circuit 12 is formed on the surface of the adhesive layer 5 through an electroless plating method. In a method of manufacturing a multilayer wiring board as mentioned above, residual resin 8 clinging to the surface of the inner circuit 2

exposed at the base of the blind viahole 6 and a surface oxide film 7 are removed to make the surface active, and the activated surface 9 concerned and the inside of the blind viahole 6 are plated through an electroless plating method, whereby a wiring circuit 12 is obtained. For instance, the residual resin 8 and the oxide film 7 on the surface of the inner circuit 2 are removed by the use of inorganic acid water solution or the like.



..04, w)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	2790956
[Date of registration]	12.06.1998
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	12.06.2005

* NOTICES *

JPO and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] After oxidizing this front face, forming an oxide film after roughening the front face of a inner layer circuit and carrying out reduction processing subsequently, In the process of the multilayer-interconnection plate which prepares an insulating layer and a glue line, forms a blind beer hall, and forms a circuit in the front face of this glue line with nonelectrolytic plating The process of the multilayer-interconnection plate characterized by forming a wiring circuit by removing the residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit exposed to the pars basilaris ossis occipitalis of said blind beer hall, and the oxide film of this front face, being activated, and performing nonelectrolytic plating for the inside of this activity side and a blind beer hall.

[Claim 2] After oxidizing this front face, forming an oxide film after roughening the front face of a inner layer circuit and carrying out reduction processing subsequently, In the process of the multilayer-interconnection plate which prepares an insulating layer and a glue line, forms a blind beer hall, and forms a circuit in the front face of this glue line with nonelectrolytic plating The residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit exposed to the pars basilaris ossis occipitalis of said blind beer hall, and the oxide film of this front face The water solution of an inorganic acid, In this water solution, or an ammonium persulfate salt, a cupric chloride, a ferric chloride, The process of the multilayer-interconnection plate characterized by forming a wiring circuit by being removed and activated and performing nonelectrolytic plating for the inside of this activity side and a blind beer hall by processing in the water solution which added one or more sorts of hydrogen peroxide solution.

[Claim 3] The process of the multilayer-interconnection plate according to claim 2 with which said water solution contains a surfactant.

[Claim 4] The process of the multilayer-interconnection plate according to claim 1, 2, or 3 which removes the residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit which exposed said blind beer hall to the pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned blind beer hall at least after performing plasma ashing processing, and the oxide film of this front face, and is activated.

[Claim 5] For said plasma ashing processing, OF4 is the process of the multilayer-interconnection plate according to claim 4 which O2 performs 60 to 80% 10 to 30%, and N2 performs in 10 - 30% of mixed gas for 10 to 40 minutes at a volume ratio.

[Claim 6] The process of the multilayer-interconnection plate according to claim 1 to 5 performed while adding vibration in the case of the activation which removes the residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit exposed to the pars basilaris ossis occipitalis of said blind beer hall, and the oxide film of this front face.

[Claim 7] The process of the multilayer-interconnection plate according to claim 1 to 6 whose diameter of said blind beer hall is 100 micrometers or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the process of the multilayer-interconnection plate which raises the adhesive property of the inner layer circuit of a high density multilayer-interconnection plate or a module substrate, and the nonelectrolytic plating film formed in a blind beer hall.

[0002]

[Description of the Prior Art] In case an insulating layer and a glue line are formed in the front face of the substrate in which the inner layer circuit was formed, as an approach of raising the wiring consistency of a multilayer-interconnection plate or a module substrate, a blind beer hall with a diameter of 0.3mm or less is subsequently formed with laser or a solvent, nonelectrolytic plating or nonelectrolytic plating, and electrolysis plating are used together and a circuit is formed, galvanizing and electric-conduction-izing a blind beer hall is performed.

[0003] There is JP,62-216297,A as an example of the formation approach by the laser of a blind beer hall. However, if an insulating layer contains glass fabrics in this case, since cutting of glass fabrics is difficult, the wall of a blind beer hall is not processible with high precision. Therefore, constituting an insulating layer by the synthetic resin or this synthetic resin containing the color which had laser absorption-of-light wavelength excluding glass fabrics, and the filler is indicated by JP,1-206898,A and the 3-165594 official report. According to these, the wall of a blind beer hall is processible with a sufficient precision.

[0004] Moreover, as an example of the formation approach by the solvent of a blind beer hall, an insulating layer is constituted in the example of JP,4-148590,A from a photo-setting resin, photo-curing of the ultraviolet rays is irradiated and carried out to it in addition to the blind beer hall formation section, and the approach of removing with a solvent the resin which is not hardened [of the blind beer hall section] subsequently, and forming a blind beer hall is indicated.

[0005] When copper is used for a inner layer circuit and an oxide film is shown in this copper front face by the above-mentioned approach, the plating reaction potential of non-electrolytic copper plating liquid spreads in a inner layer circuit, an oxide film is returned, an oxide film disappears (haloing phenomenon), a clearance is generated between a inner layer circuit and an insulating layer, and there is a problem referred to as plating liquid trespassing upon the clearance and reducing adhesive strength.

[0006] As an approach of preventing this, these people can use the technique proposed previously (JP,3-325041,A). It roughens a inner layer circuit front face, and then forms an ultrafine particle-like oxide film. It is the approach of returning an oxide film in this condition and forming an insulating layer after that. If a blind beer hall is formed with laser or a solvent after that, the haloing phenomenon at the time of non-electrolytic copper plating can be prevented, and the adhesive strength of a inner layer circuit and an insulating layer can be improved.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it turned out that there is a new problem also in the aforementioned approach. It is that the adhesive strength of the inner layer circuit

exposed to the blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis and the non-electrolytic copper plating film is inadequate, and connection dependability is low.

[0008] The above-mentioned cause is that the inner layer circuit side [finishing / reduction] exposed to ***** in which the residue resin of an insulating layer has adhered to the inner layer circuit front face at the time of blind beer hall formation, and a blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis oxidizes with air again.

[0009] The residue resin of the above-mentioned insulating layer has the main leftovers at the time of that to which ize [of the fragment of an insulating layer generated when a blind beer hall is formed by laser / carbo] was carried out, and the development when forming a blind beer hall with a solvent. moreover, the time of formation of the blind beer hall according [that a inner layer circuit side / finishing / reduction / oxidizes again with air] to laser and the inside of the latency time to pretreatment of the plating performed after that -- or it is generated in the desiccation process performed after formation of the blind beer hall by the solvent.

[0010] The purpose of this invention is to offer the process of the multilayer-interconnection plate which heightened the adhesive strength of the inner layer circuit front face and nonelectrolytic plating film which were exposed to the blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis formed with laser or a solvent, and improved connection dependability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention which solves said technical problem is as follows.

[0012] (1) After roughening the front face of a inner layer circuit, oxidize this front face and form an oxide film. Subsequently, after carrying out reduction processing, it sets to the process of the multilayer-interconnection plate which prepares an insulating layer and a glue line, forms a blind beer hall, and forms a circuit in the front face of this glue line with nonelectrolytic plating. The process of the multilayer-interconnection plate characterized by forming a wiring circuit by removing the residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit exposed to the pars basilaris ossis occipitalis of said blind beer hall, and the oxide film of this front face, being activated, and performing nonelectrolytic plating for the inside of this activity side and a blind beer hall.

[0013] (2) The process of the multilayer-interconnection plate of the above (1) which forms a wiring circuit by being removed and activated and performing nonelectrolytic plating for the inside of this activity side and a blind beer hall by processing the residue resin adhering to the front face of the inner layer circuit exposed to the pars basilaris ossis occipitalis of said blind beer hall, and the oxide film of this front face in the water solution or this water solution of an inorganic acid in an ammonium persulfate salt, a cupric chloride, a ferric chloride, and the water solution that added one or more sorts of hydrogen peroxide solution.

[0014] the residue resin in the above-mentioned blind beer hall and the oxide film generated at the time of blind beer hall formation only process the substrate in which the blind beer hall was formed, in the water solution of inorganic acids, such as a dilute sulfuric acid, dilute hydrochloric acid, and a dilution aqua regia, -- it is removable. For example, it is attained by being immersed 2 minutes or more into the water solution which warmed the dilute sulfuric acid to concentrated sulfuric acid 10 - 50 ml/l, and warmed dilute hydrochloric acid 36% at 20-40 degrees C of a hydrochloric acid 50 - 200 ml/l. Moreover, in the case of the above-mentioned dilution aqua regia, it is attained by being immersed for 0.5 to 2 minutes into the water solution warmed at 10-40 degrees C of an aqua regia 30 - 200 ml/l.

[0015] Moreover, that to which the diameter of a blind beer hall added the surface active agent in said water solution by the thing 100 micrometers or less especially 0.3mm or less, and the surface tension of this water solution was reduced is desirable when making this water solution permeate enough into a blind beer hall. In addition, especially if effective in reducing the surface tension of this water solution as the above-mentioned surfactant, it will not restrict, but when adding vibration, a thing without foaming etc. is desirable. The hydrocarbon fluoride system wetting agent is excellent in such a point.

[0016] The front face of the inner layer circuit exposed in the blind beer hall has many to which the fragment etc. became residue resin and has generally adhered partially at the time of

formation of an insulating layer. In order to remove this, the solubility of a inner layer circuit can be raised and processed by using what dissolved one or more sorts of an ammonium persulfate salt, a cupric chloride, a ferric chloride, and hydrogen peroxide solution in the water solution of the above-mentioned inorganic acid. That is, the residue resin which the inner layer circuit in the lower layer of a residue resin holdfast was dissolved, consequently had adhered exfoliates, and is removed.

[0017] In addition, the case of a dilute-sulfuric-acid water solution -- an ammonium persulfate salt -- 20-250 g/l or the 30% hydrogen-peroxide-solution 10-100 ml/l dissolution are carried out, and it uses. In the case of a dilute-hydrochloric-acid water solution, 10 or more g/l dissolves and a cupric chloride or a ferric chloride is used. Moreover, addition of said surfactant increases the effect.

[0018] Next, it faces performing each above-mentioned processing, and there is a method of adding vibration. In that case, it is good to fine-vibrate a substrate by 80-500 c.p.s. It is effective, when an insulating layer is as thick as 0.1mm or more especially, or when the diameter of a blind beer hall is 100 micrometers or less. The air bubbles which have adhered in a blind beer hall are removed by vibration, and there is effectiveness which says that processing liquid fully permeates. Moreover, adhesion of the gas which occurs by the dissolution of a inner layer circuit can be prevented, there is effectiveness also in circulation of processing liquid, and a inner layer circuit front face can be activated more to homogeneity.

[0019] Moreover, it may precede performing each above-mentioned processing, plasma ashing processing may be performed, and the residue of the insulating layer in the front face of the inner layer circuit of a blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis may be removed. Plasma ashing is effective for removal of the residue resin which has adhered to the inner layer circuit front face comparatively firmly especially. In the gas of plasma ashing, the mixed gas of CF₄, O₂, and N₂ is desirable, and O₂ has [CF₄ / N₂] 10 - 30% of thing desirable 60 to 80% at a volume ratio 10 to 30%. The processing time of plasma ashing is good at 10 - 40 minutes. After removing residue resin by plasma ashing, an adhesive property with the plating film can be improved more by carrying out the activation side of the front face of a inner layer circuit by the aforementioned approach.

[0020] Next, the example of manufacture of the multilayer-interconnection plate of this invention is explained based on drawing 1.

[0021] Drawing 1 (A) forms the inner layer circuit 2 by etching using the double-sided copper-clad laminate 1. This inner layer circuit front face is processed and roughened in the water solution which consists of a dilute sulfuric acid and an ammonium persulfate salt. Furthermore, the condition of having processed in the alkaline water solution which dissolved phosphoric-acid 3 sodium and a sodium perchlorate, having formed the ultrafine particle-like oxide film on the roughening side, having returned the oxide film subsequently in the alkaline water solution which dissolved dimethylamine borane, and having formed the copper reduction film 3 is shown.

[0022] By this, the adhesive strength of the below-mentioned inner layer circuit 2 and an insulating layer 4 can be improved. Moreover, even if the reaction potential at the time of the nonelectrolytic plating performed after formation of the blind beer hall 6 spreads, generating of the halving in the interface of the inner layer circuit 2 and an insulating layer 4 can be controlled.

[0023] Drawing 1 (B) shows the condition of having formed the insulating layer 4 and the glue line 5 in the front face of the inner layer circuit 1 formed above (A). As for an insulating layer 4, the film of thermosetting resin and the film of a photo-setting resin are used. These can apply the laminating method by the heated roll, and the sticking-by pressure method by the hotpress. And an insulating layer 4 is hardened by heating or UV irradiation, and a glue line 5 is formed further. A glue line 5 can also use the resin or those films of thermosetting or a photo-curing mold, and hardens them by heating or UV irradiation.

[0024] Drawing 1 (C) shows the condition of having formed the blind beer hall 6 in what formed the insulating layer 4 and the glue line 5 above (B). When an insulating layer 4 and a glue line 5 are thermosetting resin, the blind beer hall 6 can be formed with laser. Moreover, when an insulating layer 4 and a glue line 5 are photo-setting resins, dissolution removal of the resin of

the part which covered only the formation part of a blind beer hall with the mask, exposed ultraviolet rays, and was not exposed by developing negatives with a solvent is carried out, and the blind beer hall 6 is formed. Of course, the blind beer hall 6 can also be formed by laser. When the blind beer hall 6 is formed, the exposed inner layer circuit [finishing / reduction] is exposed to air, it oxidizes again, and an oxide film 7 is formed. And the residue resin 8 of an insulating layer remains in the front face.

[0025] Drawing 1 (D) is in the condition which removed the oxide film 7 formed above (C) and the residue resin 8. This is attained by performing processing by said water solution etc., and the new activation side 9 is acquired on a inner layer circuit front face.

[0026] Drawing 1 (E) shows the condition of having performed well-known processing for nonelectrolytic plating. Namely, the front face of a glue line 5 is roughened, the roughening side 10 is formed, and it is in the condition which processed grant, its activation, etc. of the plating catalyst 11 after defecating all front faces.

[0027] Drawing 1 (F) shows the condition of having formed the outermost layer circuit 12 with nonelectrolytic plating or electrolysis plating. At this time, the plating film is formed also in a blind beer hall. The plating approach could perform thickness attachment only with non-electrolytic copper plating, and formed the non-electrolytic copper plating film upwards thinly, and with electrolytic copper plating, it may be thickness-attached and it may carry out it. In addition, these can form a wiring circuit by the well-known etching method.

[0028] Moreover, after performing electrolytic copper plating, thickness-attaching the circuit section, carrying out [forming the non-electrolytic copper plating film thinly covering except the wiring circuit formation section by plating resist,] it and removing plating resist, the so-called semiadditive process which carries out etching removal of the exposed thin non-electrolytic copper plating film, and forms a circuit is applicable. Furthermore, it covers except the circuit formation section of the front face of a glue line 5 by plating resist, and the fully-additive process which thickness-attaches only the circuit formation section and carries out it with non-electrolytic copper plating can also be applied again.

[0029] In addition, this invention is not limited to the process shown by drawing 1, and after it roughens [for example,] an adhesives layer, it may form a blind beer hall.

[0030] Moreover, a more multilayer-multilayer-interconnection plate or various more multilayer module substrates with high connection dependability can be offered by repeating the process of said drawing 1.

[0031]

[Function] In this invention, the adhesive strength of the inner layer circuit of a blind beer hall and the nonelectrolytic plating film improves, and I think that the reason connection dependability is raised is based on the next operation.

[0032] If it processes in water solutions, such as a dilute sulfuric acid, dilute hydrochloric acid, and a dilution aqua regia, or the water solution which dissolved an ammonium persulfate salt, a cupric chloride, a ferric chloride, hydrogen peroxide solution, etc. in these, at the same time the oxide film and adhesion residue resin of a inner layer circuit front face will be removed -- **** of inner layer circuit ***** -- it is etched thinly and a new metal side is exposed. Since irregularity detailed on this front face moreover is formed, that to which association with the nonelectrolytic plating film becomes firm is presumed.

[0033] For example, when it processes in a dilute-sulfuric-acid water solution and non-electrolytic copper plating (30 micrometers of thickness) is performed, the Peel reinforcement (adhesive strength) is 8 - 12 kg/cm, and the variation is also small. Furthermore, when it processes in the water solution which added the ferric chloride and the surfactant in the dilute-hydrochloric-acid water solution, the Peel reinforcement is like [which the tensile strength (30kg/(cm)) of the plating film is exceeded, and the plating film cuts, and cannot measure the true Peel reinforcement].

[0034] On the other hand, the Peel reinforcement at the time of performing non-electrolytic copper plating (30 micrometers of thickness) on a non-processed inner layer circuit copper front face is as low as 2 - 10 kg/cm, and the variation is also large.

[0035] Moreover, the residue resin which adhered to the inner layer circuit front face of an

insulating layer by performing plasma ashing is removed, and since removal of the oxide film of a inner layer circuit front face performed after that is fully performed, the adhesive strength of a inner layer circuit and the nonelectrolytic plating film can improve more, and can improve connection dependability further.

[0036]

[Example] [Example 1] The inner layer power circuit was formed by predetermined etching using the copper foil **** laminate (Hitachi Chemical Co., Ltd. make; MCL-67Nw) of 18-micrometer thickness by the ultraviolet-rays non-penetrated type. The copper foil front face of this circuit was processed for 2 minutes with 30-degree C roughening liquid (sulfuric-acid 7 ml/+ ammonium persulfate salt 180 g/l), and detailed irregularity was formed. After rinsing this, it processed for 5 minutes with 70-degree C oxide-film formation liquid (phosphoric acid 3 sodium 35 g/+ sodium-perchlorate 100 g/+ sodium-hydroxide 10 g/l), and the ultrafine particle-like oxide film was formed in the aforementioned concave convex, and after rinsing, with 40-degree C reduction liquid (dimethylamine borane 10 g/+ sodium-hydroxide 7 g/l), it processed for 2 minutes and returned. After rinsing this, nitrogen gas was sprayed, and it drained off water and dried.

[0037] The hotpress of the photoresist insulation film (Hitachi Chemical Co., Ltd. make; SR-2300) with a thickness of 70 micrometers was laminated and carried out to both sides of this inner layer circuit plate as an insulating layer. After irradiating ultraviolet rays two times 2.0 J/cm at this, heat hardening was carried out at 150 degrees C for 30 minutes.

[0038] Next, the photoresist adhesive film (Hitachi Chemical Co., Ltd. make; AP-1530) with a thickness of 30 micrometers was laminated with the heated roll as a glue line on the above-mentioned insulating-layer front face, and heat hardening of the ultraviolet rays was carried out at 150 degrees C after the 1.5 J/cm² exposure for 30 minutes.

[0039] Next, 50-degree C hot water rinsing was performed for the glue line front face after roughening and rinsing by chromate acid mixture, it processed for 10 minutes in the 50 more-degree C alkali water solution (sodium-hydroxide 4 g/l), and the roughening residue object adhering to a glue line front face was removed. The piece of a trial which carried out 50-piece (they are 100 pieces in both sides) formation of the blind beer hall with a diameter of 200 micrometers with the excimer laser at one side, respectively was produced after rinsing desiccation.

[0040] In order to remove the residue resin of a inner layer circuit front face exposed to the blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned piece of a trial, and an oxide film, the processing liquid shown in Table 1 was prepared. In addition, as a surfactant, it is a hydrocarbon fluoride system wetting agent. FLUORAD FC-95 (Sumitomo 3 M company make) was used. Processing with each processing liquid was performed in this example, carrying out air stirring.

[0041] The existence of adhesion of the residue resin to the inner layer circuit front face of a blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis was observed with the optical microscope (500 times) after the above-mentioned processing, and the ratio [as opposed to the total number of blind beer halls for the number of blind beer halls to which residue resin has adhered] was shown in Table 1 with the residue survival rate (%).

[0042] Next, the piece of a trial after the above-mentioned processing was rinsed, and after fully washing the processing liquid which carried out hot water rinsing and remains in a blind beer hall further, grant and activation of a plating catalyst were performed by the well-known approach.

[0043] Next, the copper-plating film with a thickness of about 30 micrometers was formed in all the front faces of a glue line, and a blind beer hall with the 70-degree C non-electrolytic copper plating liquid which blended copper-sulfate 10 g/l, EDTA35 g/l, 37%HCHO2.5 ml/l, polyethylene-glycol (molecular weight 600 [about J] 20 ml/l, alpha, and alpha'-dipyridyl 30mg/l, and was adjusted to pH12.6 (at 20 degree C), and it dried at 80 degrees C after rinsing.

[0044] Etching resist was covered into the circuit formation part of this, and the outermost layer circuit was formed for copper-plating film other than the circuit section except for this etching resist after dissolution removal. The multilayer-interconnection plate of four layers which has a blind beer hall as dried for 30 minutes at 140 degrees C after rinsing and shown by drawing 1 (F)

was completed.

[0045] The adhesive strength of the copper-plating film and inner layer circuit which were formed in the blind beer hall is shown in Table 1. The nickel-iron alloy line with a diameter of 130 micrometers was inserted in the copper-plating film in a blind beer hall, it fixed with solder, and tension measurement of the measurement of this adhesive strength was carried out perpendicularly the rate for 5mm/.

[0046] Furthermore, the thermo-cycle trial of <=> (-60 degrees C / 30 minutes) (+120 degrees C / 30 minutes) was carried out, the blind beer hall section was cut every 50 cycle, the cross section was observed, and the connection condition of the copper-plating film and a inner layer circuit was investigated. The number of cycles of the time of at least one exfoliation being accepted by this trial was shown as connection dependability.

[0047] What processed this invention has a low residue survival rate so that clearly from Table 1. Moreover, the adhesive strength of the plating film and a inner layer circuit was high, and connection dependability was also excellent. In addition, the case where it processes only in a dilute-sulfuric-acid water solution or a dilute-hydrochloric-acid water solution shows that a residue survival rate becomes low and connection dependability's [adhesive strength or] is improving further, when it processes in the water solution which blended said additive and surfactant with this water solution.

[0048]

[Table 1]

表 1

処 理 液 の 組 成	処 理 液 の 添 加 剤	処 理 液 の 濃 度 (g/l)	処 理 温 度 (℃)	処 理 時 間 (分)	残 留 率 (%)	接 着 力 (kg/cm ²)	接 続 性 (サイクル数)
無 機 酸	—	—	30	5	13	5.1	400
	過 硫 酸 ア モ ニ ウ ム (150 g/l)	—	—	3	8	7.4	>600
	36 % 過 硫 酸 水 素 (30ml/l)	0.2 g/l	—	2	5	7.3	—
	(20ml/l)	—	—	3	7	7.6	—
36 % 塩 酸 (100ml/l)	—	—	25	5	18	4.9	350
	塩 化 第 二 銅 (50 g/l)	—	—	2	9	8.3	>600
	塩 化 第 二 鉄 (30 g/l)	0.2 g/l	—	0.5	4	8.8	—
	(30 g/l)	—	—	2	7	7.5	—
王 水 (100ml/l)	—	—	—	0.5	2	8.4	—
	—	—	35	—	6	8.2	—
無	—	—	—	—	1	7.7	—
	—	—	—	—	—	—	—
無 処 理					48	3.8	150

[0049] [Example 2] In order to see the removal effectiveness of the residue resin of the inner layer circuit front face of a blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis, processing liquid combined vibration with this using the same thing as an example 1. As a shaker, it is VIBLEX. PS-2 (product made from PLANTEX) was used. The result is shown in Table 2.

[0050] Although the difference did not have the adhesive strength or connection dependability of the plating film and a inner layer circuit so much with an example 1, by adding vibration showed that the residue survival rate of resin indicated the outstanding removal effectiveness to be 0%.

[0051]

[Table 2]

処理液の組成	無機酸	添加剤	界面活性剤	温度(℃)	処理時間(分)	処理速度	残存率(%)	接着力	接着性(サイクル数)
水	3.6%塩酸	塩化第二鉄	0.2g/l	25	2	5	1.20	5.3	4.50
								7.8	>600
								8.0	"
								8.3	"
(30ml/l)	3.6%塩酸	塩化第二鉄	0.2g/l	2.5	2	5	1.80	6.6	4.00
								8.4	>600
								8.1	"
								8.8	"
(100ml/l)	3.6%塩酸	塩化第二鉄	0.2g/l	3.5	2	5	1.20	8.0	"
								8.3	"
								8.8	"
								8.3	"
水	3.6%塩酸	塩化第二鉄	0.2g/l	3.5	2	5	1.20	8.3	"
								8.0	"
								8.8	"
								8.3	"

表 2

[0055] Moreover, grant and activation of a plating catalyst were performed for the above-mentioned piece of a trial by well-known technique, moisture was blown away by after [rinsing] N2 gas, the plating-resist film (Hitachi Chemical Co., Ltd. make; SR-3200) with a thickness of 35 micrometers was laminated immediately, and ultraviolet rays were irradiated two times 0.25 J/cm through the mask in addition to the circuit formation section. Subsequently, negatives were developed by 1,1,1-trichloroethane and the plating-resist film of the circuit formation section was removed.

[0056] Next, non-electrolytic copper plating was performed like the example 1, the plating film was formed in the circuit formation part and the blind beer hall, and the multilayer-interconnection plate of four layers was produced.

[0057] 1000 cycles of connection dependability of the above-mentioned multilayer-interconnection plate were carried out. The result is shown in Table 3. When BURAZUMA ashing was performed, the residue survival rate was 0% and private seals were [the connection dependability of the plating film and a inner layer circuit] normal also after 1000 cycles.

[0058] According to this example, it is possible to set circuit width of face to 80 micrometers, and to form a blind beer hall with a diameter of 50 micrometers all over this circuit.

[0059]

[Table 3]

表 3

プラズマアッシング	無機酸	添加剤	界面活性剤	温度(℃)	処理時間(分)	残存率(%)	接着性(サイクル数)
あり	30ml/l	通酸アンモニウム	0.2g/l	30	3	8	650
なし	"	"	0.2g/l	"	2	5	"
あり	3.6%塩酸(100ml/l)	塩化第二鉄(50g/l)	0.2g/l	25	2	7	700
なし	"	"	0.2g/l	"	1	2	"
なし	"	"	0.2g/l	"	2	0	>1000
なし	"	"	0.2g/l	"	1	"	"
なし	"	"	0.2g/l	"	1	4.8	150

[0060]

[Effect of the Invention] According to this invention, the connection dependability of the inner layer circuit of a blind beer hall and a wiring circuit improves, and the diameter of a blind beer hall can offer a thing 100 micrometers or less. Therefore, both circuit width of face of wiring and its spacing can be set to 100 micrometers or less, and the multilayer-interconnection plate in which high density assembly is possible can be offered.

[0061] Moreover, it is also possible to form the circuit which does not have a land in a inner layer, and the outermost layer and the circuit which does not have a land in addition to the land which connects components can be formed similarly.

[Translation done.]

[0052] [Example 3] The inner layer circuit plate was produced on the same conditions as an example 1. The photoresist insulation film (Hitachi Chemical Co., Ltd. make; SA-7070) with a thickness of 80 micrometers was laminated with the heated roll as an insulating layer to both sides of this inner layer circuit plate. Next, the mask which can carry out optical electric shielding only of the part which forms a blind beer hall with a diameter of 60 micrometers was prepared, and from on the, ultraviolet rays were irradiated 2.5 J/cm2 and hardened. Furthermore, negatives were developed using 1,1,1-trichloroethane and the piece of a trial in which the blind beer hall was formed was produced.

[0053] Next, after performing plasma ashing processing within N2:10% of mixed gas CF4:20% and O2:70% for 20 minutes, the insulating-layer front face was roughened by chromate acid mixture mixture. It rinsed, and hot water rinsing was carried out and the residual chromate acid mixture mixture in a blind beer hall was removed.

[0054] The residue resin (development remainder) of the front face of the exposure inner layer circuit of a blind beer hall pars basilaris ossis occipitalis was observed like the example 1.

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the type section Fig. shown in the production process of the multilayer-interconnection plate of this invention.

[Description of Notations]

1 [--- An insulating layer, 5 / --- A glue line, 6 / --- A blind beer hall, 7 / --- An oxide film, 8 / --- Residue resin, 9 / --- An activation side, 10 / --- A roughening side, 11 / --- A plating catalyst, 12 / --- Outermost layer circuit.] --- A laminate, 2 --- A inner layer circuit, 3 --- The reduction film, 4

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260766

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46	G	6921-4E		
	N	6921-4E		
3/38	B	7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-42535	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月3日	(72)発明者	川本 峰雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	高橋 昭雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	赤星 晴夫 神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日立製作所汎用コンピュータ事業部内
		(74)代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 多層配線板の製法

(57)【要約】

【構成】内層回路の表面を粗化後、該表面を酸化して酸化皮膜を形成し、次いで還元処理した後、絶縁層及び接着層を設け、ブラインドビアホールを形成し、該接着層の表面に無電解めっきで回路を形成する多層配線板の製法において、前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を無機酸の水溶液、または該水溶液に過硫酸アンモニウム塩、塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素水の1種以上を添加した水溶液で処理することにより除去して活性化し、該活性化面とブラインドビアホール内を無電解めっきを施すことにより配線回路を形成する多層配線板の製法にある。

【効果】ブラインドビアホールの内層回路と配線回路との接続信頼性が向上し、該ビアホールの直径が100μm以下とすることができ、配線の回路幅と間隔も共に100μm以下にできるので高密度実装が可能な多層配線板が提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層回路の表面を粗化後、該表面を酸化して酸化皮膜を形成し、次いで還元処理した後、絶縁層及び接着層を設け、ブラインドビアホールを形成し、該接着層の表面に無電解めっきで回路を形成する多層配線板の製法において、前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を除去して活性化し、該活性面とブラインドビアホール内を無電解めっきを施すことにより配線回路を形成することを特徴とする多層配線板の製法。

【請求項2】 内層回路の表面を粗化後、該表面を酸化して酸化皮膜を形成し、次いで還元処理した後、絶縁層及び接着層を設け、ブラインドビアホールを形成し、該接着層の表面に無電解めっきで回路を形成する多層配線板の製法において、前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を無機酸の水溶液、または該水溶液に過硫酸アンモニウム塩、塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素水の1種以上を添加した水溶液で処理することにより除去して活性化し、該活性面とブラインドビアホール内を無電解めっきを施すことにより配線回路を形成することを特徴とする多層配線板の製法。

【請求項3】 前記水溶液が界面活性剤を含む請求項2に記載の多層配線板の製法。

【請求項4】 少なくとも前記ブラインドビアホールをプラズマアッシング処理を行ってから上記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を除去して活性化する請求項1、2または3に記載の多層配線板の製法。

【請求項5】 前記プラズマアッシング処理は、体積比でCF₄が10～30%、O₂が60～80%、N₂が10～30%の混合ガス中で10～40分行う請求項4に記載の多層配線板の製法。

【請求項6】 前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を除去する活性化処理の際に、振動を加えながら行う請求項1～5のいずれかに記載の多層配線板の製法。

【請求項7】 前記ブラインドビアホールの直径が100μm以下である請求項1～6のいずれかに記載の多層配線板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高密度多層配線板やモジュール基板の内層回路とブラインドビアホール内に形成する無電解めっき膜との接着性を向上させる多層配線板の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】多層配線板やモジュール基板の配線密度を向上させる方法として、内層回路を形成した基板の表

面に絶縁層及び接着層を形成し、次いでレーザーまたは溶剤により直径0.3mm以下のブラインドビアホールを形成し、無電解めっきまたは無電解めっきと電解めっきを併用して回路を形成する際にブラインドビアホールをめっきして導電化することが行われている。

【0003】ブラインドビアホールのレーザーによる形成方法の一例としては、特開昭62-216297号公報がある。しかしこの場合、絶縁層がガラスクロスを含むと、ガラスクロスの切断が困難なためにブラインドビアホールの内壁を高精度に加工することができない。そのため、絶縁層はガラスクロスを含まずレーザー光の吸収波長を持った染料を含む合成樹脂または該合成樹脂とフィラーによって構成することが特開平1-206698号、同3-165594号公報に開示されている。これらによればブラインドビアホールの内壁を精度よく加工することができる。

【0004】また、ブラインドビアホールの溶剤による形成方法の一例としては、特開平4-148590号公報の実施例に、絶縁層を光硬化性樹脂で構成し、ブラインドビアホール形成部以外に紫外線を照射して光硬化し、次いで溶剤によりブラインドビアホール部の未硬化の樹脂を除去してブラインドビアホールを形成する方法が開示されている。

【0005】上記の方法では、内層回路に銅を用いた場合、該銅表面に酸化皮膜があると、無電解銅めっき液のめっき反応電位が内層回路に伝播し、酸化皮膜が還元されて酸化皮膜が消失（ハローイング現象）し、内層回路と絶縁層との間に隙間が生じ、その隙間にめっき液が侵入して接着力を低下させると云う問題がある。

【0006】これを防止する方法としては、本出願人が先に提案（特開平3-325041号公報）した技術を利用することができる。それは、内層回路表面を粗化し、次に超微粒子状の酸化皮膜を形成する。この状態で酸化皮膜を還元して、その後に絶縁層を形成する方法である。その後でレーザーや溶剤でブラインドビアホールを形成すれば、無電解銅めっき時のハローイング現象を防止することができ、内層回路と絶縁層との接着力を向上することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の方法においても新たな問題があることが分かった。それは、ブラインドビアホール底部に露出した内層回路と、無電解銅めっき膜との接着力が不十分で接続信頼性が低いことである。

【0008】上記の原因は、内層回路表面にブラインドビアホール形成時に絶縁層の残渣樹脂が付着していること、ブラインドビアホール底部に露出した還元済みの内層回路面が、再び空気で酸化されることである。

【0009】上記絶縁層の残渣樹脂は、レーザーでブラインドビアホールを形成したときに発生する絶縁層の破

片等がカーボナイズされたものや、溶剤でブラインドビアホールを形成したときの現像時の残りが主である。また、還元済みの内層回路面が空気で再び酸化されるのは、レーザーによるブラインドビアホールの形成時や、その後に行なわれるめっきの前処理までの待ち時間中や、あるいは、溶剤によるブラインドビアホールの形成後に行う乾燥工程において生じる。

【0010】本発明の目的は、レーザーや溶剤で形成したブラインドビアホール底部に露出した内層回路表面と無電解めっき膜との接着力を高めて接続信頼性を向上した多層配線板の製法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0012】(1) 内層回路の表面を粗化後、該表面を酸化して酸化皮膜を形成し、次いで還元処理した後、絶縁層及び接着層を設け、ブラインドビアホールを形成し、該接着層の表面に無電解めっきで回路を形成する多層配線板の製法において、前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を除去して活性化し、該活性面とブラインドビアホール内を無電解めっきを施すことにより配線回路を形成することを特徴とする多層配線板の製法。

【0013】(2) 前記ブラインドビアホールの底部に露出した内層回路の表面に付着している残渣樹脂と該表面の酸化膜を無機酸の水溶液、または該水溶液に過硫酸アンモニウム塩、塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素水の1種以上を添加した水溶液で処理することにより除去して活性化し、該活性面とブラインドビアホール内を無電解めっきを施すことにより配線回路を形成する前記(1)の多層配線板の製法。

【0014】上記ブラインドビアホール内の残渣樹脂とブラインドビアホール形成時に生成した酸化膜は、ブラインドビアホールを形成した基板を、単に希硫酸、希塩酸、希釈王水などの無機酸の水溶液で処理することでの除去できる。例えば、希硫酸は濃硫酸10～50ml/l、希塩酸は36%塩酸50～200ml/lの20～40℃に加温した水溶液中に2分以上浸漬することで達成される。また、上記希釈王水の場合には、王水30～200ml/lの10～40℃に加温した水溶液中に0.5～2分浸漬することで達成される。

【0015】また、ブラインドビアホールの直径が0.3mm以下、特に100μm以下とのものでは、前記水溶液に界面活性剤を添加して該水溶液の表面張力を低下させたものが、ブラインドビアホール内に該水溶液を十分浸入させる上で好ましい。なお、上記界面活性剤としては、該水溶液の表面張力を低下させる効果があるものであれば特に制限しないが、振動を付加する場合には泡立ち等のないものが望ましい。こうした点ではフッ化炭化水素系湿潤剤が優れている。

【0016】ブラインドビアホール内に露出した内層回路の表面は、一般に絶縁層の形成時にその破片等が残渣樹脂となって部分的に付着しているものが多い。これを除去するには、上記無機酸の水溶液に過硫酸アンモニウム塩、塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素水の1種以上を溶解したものをを用いることにより内層回路の溶解度を高めて処理することができる。即ち、残渣樹脂付着部の下層にある内層回路が溶解され、その結果、付着していた残渣樹脂が剥離されて取り除かれる。

【0017】なお、希硫酸水溶液の場合は過硫酸アンモニウム塩を20～250g/lまたは/および36%過酸化水素水10～100ml/l溶解して用いる。希塩酸水溶液の場合は、塩化第二銅または塩化第二鉄を10g/l以上溶解して用いる。また、前記界面活性剤を添加するとその効力は増大する。

【0018】次に、上記の各処理を行うに際し、振動を加える方法がある。その際には、基板を80～500サイクル/秒で微振動させるとよい。特に、絶縁層が0.1mm以上と厚い場合や、ブラインドビアホールの直径が100μm以下の場合に有効である。振動によって、ブラインドビアホール内に付着している気泡等が取り除かれ、処理液が十分に浸入すると云う効果がある。また、内層回路の溶解により発生するガスの付着を防止することができ、処理液の循環にも効果があり、内層回路表面をより均一に活性化することができる。

【0019】また、上記の各処理を行うに先立ちプラズマアッシング処理を行って、ブラインドビアホール底部の内層回路の表面にある絶縁層の残渣を除去してもよい。特に、内層回路表面に比較的強固に付着している残渣樹脂の除去にはプラズマアッシングが効果的である。プラズマアッシングのガスにはCF₄、O₂、N₂の混合ガスが好ましく、体積比でCF₄が10～30%、O₂が60～80%、N₂が10～30%のものが望ましい。プラズマアッシングの処理時間は10～40分でよい。プラズマアッシングで残渣樹脂を除去した後、前記の方法で内層回路の表面を活性化面することによりめっき膜との接着力をより向上することができる。

【0020】次に、本発明の多層配線板の製造例を図1に基づき説明する。

【0021】図1(A)は、両面銅張り積層板1を用い、エッチングによって内層回路2を形成し、この内層回路表面を希硫酸と過硫酸アンモニウム塩とからなる水溶液で処理して粗化し、更に、リン酸三ナトリウムと過塩素酸ナトリウムを溶解したアルカリ性水溶液で処理して粗化面上に超微粒子状の酸化膜を形成し、次いで、ジメチルアミンボランを溶解したアルカリ性水溶液で酸化膜を還元して銅の還元膜3を形成した状態を示す。

【0022】これによって、後述の内層回路2と絶縁層4との接着力を向上することができる。また、ブラインドビアホール6の形成後に行う無電解めっき時の反応電

位が伝播しても、内層回路2と絶縁層4との界面でのハロイングの発生を抑制することができる。

【0023】図1(B)は、上記(A)で形成した内層回路1の表面に絶縁層4及び接着層5を形成した状態を示す。絶縁層4は熱硬化性樹脂のフィルムや、光硬化性樹脂のフィルムが用いられる。これらはホットロールによるラミネート法や、ホットプレスによる圧着法が適用できる。そして加熱や紫外線照射により絶縁層4を硬化し、更に接着層5を形成する。接着層5も熱硬化性や光硬化型の樹脂またはそれらのフィルムを用いることができ、加熱や紫外線照射により硬化する。

【0024】図1(C)は、上記(B)で絶縁層4及び接着層5を形成したものにブラインドビアホール6を形成した状態を示す。絶縁層4や接着層5が熱硬化性樹脂の場合は、レーザーによりブラインドビアホール6を形成することができる。また、絶縁層4と接着層5が光硬化性樹脂の場合は、ブラインドビアホールの形成部分のみをマスクで遮蔽して紫外線を露光し、溶剤で現像することによって露光されなかった部分の樹脂が溶解除去されてブラインドビアホール6が形成される。もちろん、レーザーでブラインドビアホール6を形成することもできる。ブラインドビアホール6を形成したとき、露出した還元済みの内層回路が空気にさらされて再び酸化され酸化膜7が形成される。そして、その表面には絶縁層の残渣樹脂8が残留している。

【0025】図1(D)は、上記(C)で形成した酸化膜7や残渣樹脂8を取り除いた状態である。これは、前記水溶液等による処理を行うことによって達成され、内層回路表面に新たな活性化面9が得られる。

【0026】図1(E)は、無電解めっきのための公知の処理を行なった状態を示す。即ち、接着層5の表面を粗化して粗化面10を形成し、全表面を清浄化後、めっき触媒11の付与とその活性化等の処理を行なった状態である。

【0027】図1(F)は、無電解めっきや電解めっきにより最外層回路12を形成した状態を示す。この時、ブラインドビアホール内にもめっき膜が形成される。めっき方法は、無電解銅めっきのみで厚付けを行ってもよいし、また、無電解銅めっき膜を薄く形成した上に電解銅めっきで厚付けしてもよい。なお、これらは公知のエッチング法で配線回路を形成することができる。

【0028】また、無電解銅めっき膜を薄く形成し、配線回路形成部以外をめっきレジストで覆い、電解銅めっきを施して回路部を厚付けし、めっきレジストを除去した後、露出した薄い無電解銅めっき膜をエッチング除去して回路を形成する、いわゆるセミアディティブ法を適用することができる。更にまた、接着層5の表面の回路形成部以外をめっきレジストで覆い、回路形成部のみを無電解銅めっきで厚付けするフルアディティブ法も適用できる。

【0029】なお、本発明は図1で示した工程に限定されるものではなく、例えば、接着剤層を粗化した後にブラインドビアホールを形成してもよい。

【0030】また、前記図1の工程を繰り返すことによって、接続信頼性の高い、より多層の多層配線板あるいは各種モジュール基板を提供することができる。

【0031】

【作用】本発明において、ブラインドビアホールの内層回路と無電解めっき膜との接着力が向上し、接続信頼性が高められる理由は次の作用によるものと考えられる。

【0032】希硫酸、希塩酸、希酢酸などの水溶液、またはこれらに過硫酸アンモニウム塩、塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素水等を溶解した水溶液で処理すると、内層回路表面の酸化膜や付着残渣樹脂が取り除かれると同時に、内層回路表面が極く薄くエッチングされて新たな金属面が露出する。その上に、該表面に微細な凹凸が形成されるために、無電解めっき膜との結合が強固になるものと推定される。

【0033】例えば、希硫酸水溶液で処理して無電解銅めっき（膜厚30μm）を行った場合は、そのピール強度（接着力）は8〜12kg/cmで、そのバラツキも小さい。更に、希塩酸水溶液に塩化第二鉄及び界面活性剤を添加した水溶液で処理した場合には、そのピール強度はめっき膜の引張強度（30kg/cm）を超え、めっき膜が切断して真のピール強度が測定できないほどである。

【0034】これに対して、無処理の内層回路銅表面に無電解銅めっき（膜厚30μm）を行った場合のピール強度は2〜10kg/cmと低く、そのバラツキも大きい。

【0035】また、プラズマアッシングを施すことにより、絶縁層の内層回路表面に付着した残渣樹脂が除去され、その後に行う内層回路表面の酸化膜の除去が十分に行われるために、内層回路と無電解めっき膜との接着力はより向上し、接続信頼性を更に向上することができる。

【0036】

【実施例】〔実施例1〕紫外線不透過タイプで18μm厚の銅箔貼り積層板（日立化成工業社製；MCL-67Nw）を用い、所定のエッチングにより内層電源回路を形成した。該回路の銅箔表面を30℃の粗化液（硫酸7ml/l+過硫酸アンモニウム塩180g/l）で2分間処理して微細な凹凸を形成した。これを水洗後、70℃の酸化膜形成液（リン酸三ナトリウム35g/l+過塩素酸ナトリウム100g/l+水酸化ナトリウム10g/l）で5分間処理して前記の凹凸面に超微粒子状の酸化膜を形成し、水洗後、40℃の還元液（ジメチルアミンボラン10g/l+水酸化ナトリウム7g/l）で2分間処理して還元した。これを水洗後、窒素ガスを吹き付けて水切りを行い乾燥した。

【0037】この内層回路板の両面に、絶縁層として厚さ70 μ mの光硬化性絶縁フィルム（日立化成工業社製；SR-2300）をラミネートしホットプレスした。これに紫外線を2.0 J/cm²照射した後、150℃で30分加熱硬化した。

【0038】次に、上記絶縁層表面に接着層として厚さ30 μ mの光硬化性接着フィルム（日立化成工業社製；AP-1530）をホットロールでラミネートし、紫外線を1.5 J/cm²照射後、150℃で30分加熱硬化した。

【0039】次に、クロム硫酸混液で接着層表面を粗化、水洗後、50℃の湯洗を行い、更に50℃のアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム4 g/l）で10分処理し、接着層表面に付着している粗化残渣物を除去した。水洗乾燥後、エキシマレーザーで直径200 μ mのブラインドビアホールを片面にそれぞれ50個（両面で100個）形成した試片を作製した。

【0040】上記試片のブラインドビアホール底部に露出した内層回路表面の残渣樹脂と、酸化膜を除去するため、表1に示す処理液を調製した。なお、界面活性剤としては、フッ化炭化水素系湿潤剤 FLUORAD FC-95（住友3M社製）を用いた。本実施例では各処理液での処理は空気攪拌しながら行った。

【0041】上記の処理後、ブラインドビアホール底部の内層回路表面への残渣樹脂の付着の有無を光学顕微鏡（500倍）で観測し、残渣樹脂が付着しているブラインドビアホールの数を全ブラインドビアホール数に対する比を、残渣残存率（%）で表1に示した。

【0042】次に、上記処理後の試片を水洗し、更に、湯洗してブラインドビアホール内に残留している処理液を十分に洗浄した後、公知の方法でめっき触媒の付与と活性化を行った。

【0043】次に、硫酸銅10 g/l、EDTA35 g

/l、3.7% HCHO 2.5 ml/l、ポリエチレングリコール（分子量約600）20 ml/l、 α , α '-ジピリジル30 mg/lを配合しpH12.6（at 20℃）に調整した70℃の無電解銅めっき液で、接着層の全表面及びブラインドビアホール内に厚さ約30 μ mの銅めっき膜を形成し、水洗後、80℃で乾燥した。

【0044】この回路形成部分にエッチングレジストを被覆して、回路部以外の銅めっき膜を溶解除去後、該エッチングレジストを除き最外層回路を形成した。水洗後、140℃で30分間乾燥し、図1（F）で示すようなブラインドビアホールを有する4層の多層配線板を完成した。

【0045】表1に、ブラインドビアホール内に形成した銅めっき膜と内層回路との接着力を示す。該接着力の測定は、ブラインドビアホール内の銅めっき膜に直径130 μ mのニッケル-鉄合金線を挿入して半田で固定し、5 mm/分の速度で垂直方向に引張り測定した。

【0046】更に、（-80℃/30分） \leftrightarrow （+120℃/30分）のヒートサイクル試験を実施し、50サイクル毎にブラインドビアホール部を切断してその断面を観察し、銅めっき膜と内層回路との接続状態を調べた。この試験で剥離が1箇所でも認められた時までのサイクル数を接続信頼性として示した。

【0047】表1から明らかなように、本発明の処理を施したものは残渣残存率が低い。また、めっき膜と内層回路との接着力が高く、接続信頼性も優れていた。なお、希硫酸水溶液または希塩酸水溶液のみで処理した場合より、該水溶液に前記添加剤や界面活性剤を配合した水溶液で処理した場合は、更に残渣残存率が低くなり、接着力や接続信頼性も向上していることが分かる。

【0048】

【表1】

表 1

処 理 液 の 組 成			処 理 条 件		残渣残存率 (%)	接着力 kgf/mm ²	接続信頼性 (サイクル数)
無 機 酸	添 加 剤	界面活性剤	温度(℃)	時間(分)			
濃 硫 酸 (30ml/1)	—	—	30	5	13	51	400
	過硫酸アンモニウム (150g/1)	—	〃	3	8	74	>600
		0.2g/1	〃	2	5	73	〃
	36%過酸化水素 (20ml/1)	—	〃	3	7	76	〃
		0.2g/1	〃	2	2	81	〃
36%塩酸 (100ml/1)	—	—	25	5	18	49	350
	塩 化 第 二 銅 (50g/1)	—	〃	2	9	83	>600
		0.2g/1	〃	0.5	4	88	〃
	塩 化 第 二 鉄 (30g/1)	—	〃	2	7	75	〃
		0.2g/1	〃	0.5	2	84	〃
王 水 (100ml/1)	—	—	35	〃	6	82	〃
	—	0.2g/1	〃	〃	1	77	〃
無 処 理					48	38	150

【0049】〔実施例 2〕ブラインドビアホール底部の内層回路表面の残渣樹脂の除去効率を見るため、処理液は実施例1と同じものを用い、これに振動を組合せた。振動機としては、VIBLEX PS-2 (PLANTEX社製)を用いた。その結果を表2に示す。

【0050】めっき膜と内層回路との接着力や接続信頼

性は実施例1とそれほど差はないが、振動を加えることにより樹脂の残渣残存率が0%と優れた除去効率を示すことが分かった。

【0051】

【表2】

表 2

処 理 液 の 組 成	処 理 条 件			残渣残存率 (%)	接着力 kgf/mm ²	接着信頼性 (サイクル数)
	温度(℃)	時間(分)	振 動			
無 機 酸	30	5	120	0	53	450
濃 硫 酸 (30ml/l)	-	-	-	-	-	-
	濃硫酸アンモニウム (150g/l)	3	"	"	78	>600
	36% 過酸化水素 (20ml/l)	2	"	"	77	"
36% 塩酸 (100ml/l)	-	3	180	"	80	"
	0.2g/l	2	"	"	83	"
	-	5	"	"	66	400
王 水 (100ml/l)	塩化第二銅 (50g/l)	2	"	"	84	>600
	0.2g/l	0.5	"	"	81	"
	-	2	"	"	76	"
王 水 (100ml/l)	塩化第二鉄 (30g/l)	0.5	"	"	88	"
	0.2g/l	"	"	"	80	"
	-	35	120	"	83	"
無 処 理				48	38	150

【0052】【実施例 3】実施例1と同じ条件で内層回路板を作製した。この内層回路板の両面に絶縁層として厚さ80μmの光硬化性絶縁フィルム（日立化成社製；SA-7070）をホットロールでラミネートした。次に、直径80μmのブラインドビアホールを形成する部分のみを光遮蔽できるマスクを設けてその上から紫外線を2.5J/cm²照射し、硬化した。更に、1,1,1-トリクロロエタンを用いて現像し、ブラインドビアホールを形成した試片を作製した。

【0053】次に、CF₄：20%，O₂：70%，N₂：10%の混合ガス内で20分プラズマアッシング処理を行なった後、絶縁層表面をクロム硫酸混液で粗化した。水洗、湯洗してブラインドビアホール内の残留クロム硫酸混液を除去した。

【0054】ブラインドビアホール底部の露出内層回路の表面の残渣樹脂（現像残り）を実施例1と同様にして観察した。

【0055】また、上記試片を公知の手法でめっき触媒の付与と活性化を行い、水洗後N₂ガスで水分を吹き飛ばし、直ちに厚さ35μmのめっきレジストフィルム（日立化成社製；SR-3200）をラミネートし、マスクを介して回路形成部以外に紫外線を0.25J/cm²照射した。次いで、1,1,1-トリクロロエタンで現像して回路形成部のめっきレジストフィルムを除去した。

【0056】次に、実施例1と同様に無電解銅めっきを行い、回路形成部分とブラインドビアホール内にめっき膜を形成し、4層の多層配線板を作製した。

【0057】上記多層配線板の接続信頼性を1000サイクル実施した。その結果を表3に示す。プラズマアッシングを施した場合は、残渣残存率は0%で、めっき膜と内層回路との接続信頼性は1000サイクル後でも異常は認められなかった。

*

*【0058】本実施例によれば、回路幅を80 μ mとし、この回路中に直径50 μ mのブラインドビアホールを形成することが可能である。

【0059】

【表3】

表 3

プラズマ アッシング	処 理 液 の 組 成			処 理 条 件		残渣残存率 (%)	接続信頼性 (サイクル数)
	無 機 酸	添 加 剤	界面活性剤	温度(℃)	時間(分)		
あ り	濃 硫 酸 (30ml/1)	過硫酸アンモニウム (50g/1)	—	30	3	8	650
			0.2g/1	"	2	5	"
な し	"	"	—	"	3	0	>1000
			0.2g/1	"	2	"	"
あ り	36%塩酸 (100ml/1)	塩 化 第 二 鉄 (50g/1)	—	25	2	7	700
			0.2g/1	"	1	2	"
な し	"	"	—	"	2	0	>1000
			0.2g/1	"	1	"	"
な し	無 処 理					48	150

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、ブラインドビアホールの内層回路と配線回路との接続信頼性が向上し、ブラインドビアホールの直径が100 μ m以下のものを提供できる。従って、配線の回路幅及びその間隔も共に100 μ m以下とすることができ高密度実装が可能な多層配線板を提供できる。

【0061】また、内層にランドのない回路を形成することも可能であり、最外層も部品を接続するランド以外

にランドのない回路も同様に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

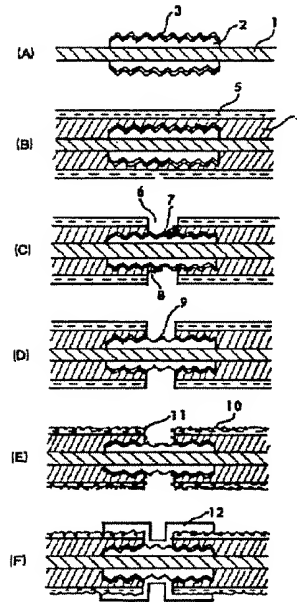
30 【図1】本発明の多層配線板の製造工程に示す模式断面図である。

【符号の説明】

1…積層板、2…内層回路、3…還元膜、4…絶縁層、5…接着層、6…ブラインドビアホール、7…酸化膜、8…残渣樹脂、9…活性化面、10…粗化面、11…めっき触媒、12…最外層回路。

【図1】

図 1



- 1…銅厚板 2…内層回路 3…導電膜 4…絶縁層
 5…粘着層 6…プライントピオール 7…酸化膜
 8…露出樹脂 9…活性化面 10…銅化面
 11…めっき層 12…最外層回路